



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0005174
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 01월 27일
Date of Application
JAN 27, 2003

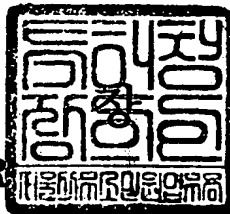
출원인 : 한국전자통신연구원
Applicant(s) Electronics and Telecommunications Research Institute



2003 년 06 월 23 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.01.27
【발명의 명칭】	4- 설파닐알킬-3,5-디니트로-벤질 알콜 유도체 및 그의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Derivatives of 4-sulfanylalkyl-3,5-dinitrobenzyl alcohol and preparation method thereof
【출원인】	
【명칭】	한국전자통신연구원
【출원인코드】	3-1998-007763-8
【대리인】	
【성명】	신영무
【대리인코드】	9-1998-000265-6
【포괄위임등록번호】	2001-032061-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이효영
【성명의 영문표기】	LEE,Hyo Young
【주민등록번호】	640125-1646412
【우편번호】	305-330
【주소】	대전광역시 유성구 지족동 858번지 열매마을 4단지 아파트 402-1705
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정문석
【성명의 영문표기】	JEONG,Mun Seok
【주민등록번호】	730114-1481813
【우편번호】	560-240
【주소】	전라북도 전주시 완산구 효자동 605-6
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최성율
【성명의 영문표기】	CHOI,Sung Yool

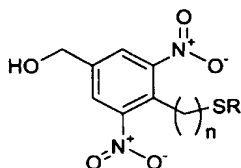
【주민등록번호】	701209-1118014
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 하나아파트 103-1407
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정태형
【성명의 영문표기】	ZYUNG, Tae Hyoung
【주민등록번호】	540924-1066821
【우편번호】	305-707
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 109-1504
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 신영무 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	13 항 525,000 원
【합계】	554,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	277,000 원
【기술이전】	
【기술양도】	희망
【실시권 허여】	희망
【기술지도】	희망
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 신규의 4-설파닐알킬-3,5-디니트로-벤질알콜 화합물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 4-설파닐알킬-3,5-디니트로-벤질알콜 화합물 유도체 및 그 제조방법을 제공한다.

화학식 1



상기 화학식 1에서, R은 수소, 알킬기, 또는 아세틸기이며, n은 1 내지 25의 정수이다. 본 발명에 따른 상기 유기 화합물은 분자전자 재료 물질로 사용될 수 있다.

【색인어】

4-설파닐알킬-3,5-디니트로-벤질알콜, 분자전자 소재

【명세서】**【발명의 명칭】**

4-설파닐알킬-3,5-디니트로-벤질 알콜 유도체 및 그의 제조방법 {Derivatives of 4-sulfanyllalkyl-3,5-dinitrobenzyl alcohol and preparation method thereof}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 신규의 4-설파닐알킬-3,5-디니트로-벤질 알콜 유도체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 즉, 3,5-디니트로벤질 알콜의 4 위치에 설파닐알킬기를 도입한 신규 화합물 및 그의 합성 방법에 관한 것이다.
- <2> 본 발명에 따른 신규 화합물은 분자전자소자 제작에 사용될 수 있다.
- <3> 분자전자소자는 기본적으로 두 전극 및 그 사이에 공유 결합된 유기물 분자로 이루어지며 그 유기물 구조들은 벌크 상태의 고체에서 분리된 개별 분자의 기능을 가지며 그 분자 상태에서 접근 가능한 에너지 준위는 양자화 되어있다. 현재까지 상기 분자전자소자 개발을 위하여 필요한 유기분자 소재의 개발은 크게 분자선 (molecular wire), 분자 스위치 (molecular switch), 분자정류기(molecular rectifier) 소재 등으로 나누어져 발전하고 있으며 미국, 유럽등 선진국을 중심으로 연구 개발되고 있다. 특히, 분자 정류 소재 개발은 분자전자소자 개발 필요성을 처음으로 제안하게 하였던 근본 원인을 제공하였다. 1974년에 미국 IBM의 Aviram과 Ratner는 처음으로 유기분자 특성을 이용하여 분자 다이오드 정류 특성을 갖는 소자를 만들 수 있다고 제안하였다 (Chem. Phys. Lett.

1974, 29, 277 참조). 유기물 분자 자체가 나노 크기를 가질 뿐만 아니라 동시에 상온에서 반도체 성질을 나타내기 때문이다. 그들에 따르면 한 분자에 전자주게 (donor, D)기와 전자받게 (acceptor, A)기가 시그마(σ)-결합으로 연결되어 있으면 분자 편극 현상이 발생하여 한 방향성을 가지므로 이러한 분자를 한 방향으로 정렬시키고 양쪽에 금속 전극을 연결하면 전류가 한쪽 방향으로 흐를 것이라고 제안하였다. 이러한 가설은 1999년도에 Mattern 그룹에 의해 실험적으로 증명되었는데 두 전극 사이에 유기 LB 필름을 형성시켜 정류 특성을 확인하였다 (Journal of material chemistry, 1999, 9, 2271-75 참조). 또한 Metzger 그룹에서는 σ -결합 대신 π -결합으로 연결된 화합물의 경우에서도 정류 특성이 나타남을 확인하였다 (J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 10455 참조). 또한 예일 대학교의 M.A. Reed 교수팀은 전자주게, 전자받게기가 없는 유기물에서도 금속 전위차 (Au와 Ti 전극)를 이용함으로써 정류 다이오드 특성이 발생될 수 있다고 보고하였다 (Appl. Phys. Lett. 1997, 71, 611 참조).

- <4> 하지만 이처럼 유기 분자 특성을 이용한 정류다이오드 소자 개발을 위하여 전세계적인 많은 노력에도 불구하고 아직까지도 분자전자소자 정류 특성이 근본적으로 유기물의 고유한 특성으로부터 오는지 등의 의문점을 체계적으로 설명할 수 없는 실정이다. 따라서 분자전자소자 정류 특성을 보다 근본적으로 설명할 수 있는 새로운 분자 정류소재 개발이 요청되고 있다. 만약 분자정류 특성을 갖는 신규 분자전자받게 유기소재 개발 및 그 개발된 소재의 특성이 측정 가능하다면 두 전극사이에 유기물이 놓여있는 분자전자소자는 그 유기물의 성질에 따라 정류 특성 및 정

류 방향에 대한 정보를 제공할 것으로 판단된다. 유기물의 정류 특성 측정 방법으로는 한쪽 전극에 자기 조립법으로 형성된 유기물 단일층 (self-assembled monolayer, SAM)을 붙이고 그 형성된 SAM 표면 위에 전극을 올리거나 아니면 SAM 표면 위에 직접 CP-AFM(conducting probe atomic force microscopy) 이나 STM (scanning tunneling microscopy) 등을 이용하여 전류-전압 측정 및 전류 흐름 방향 등을 결정할 수 있을 것으로 예상된다.

- <5> 하지만, 현재까지 분자 전자받개 유기물을 전극에 붙일 수 있는 유기물들은 거의 보고되지 않았다. 그 주된 이유 중의 하나는 분자 전자받개 유기물을 제조하기 위한 유기물 합성의 어려움 때문이다.

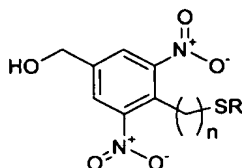
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <6> 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 현재 분자전자받개 물질로 사용되고 있는 3,5-디니트로벤질 알콜의 4 위치에 SAM 형성에 필요한 황 원소를 도입하기 위하여 설파닐알킬기를 도입한 신규 화합물 유도체와 그 유도체 제조 방법을 제공하고자 하는 데에 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <7> 상기와 같은 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명자들은 연구를 거듭한 결과, 3,5-디니트로벤질 알콜의 4 위치에 설파닐알킬기를 도입한 신규 화합물 유도체 제조에 성공하여 본 발명을 완성하게 되었다. 본 발명은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 4-설파닐알킬-3,5-디니트로-벤질 알콜 유도체 화합물을 제공한다.

<8> 【화학식 1】



<9> 상기 화학식 1에서, R은 수소, 알킬기, 또는 아세틸기이며 n은 1 내지 25의 정수이다.

<10> 바람직하게는 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 측쇄 알킬기, 또는 아세틸기이며, n은 1 내지 6의 정수이다.

<11> 보다 바람직하게는 R은 수소, 탄소수 1 내지 3의 직쇄 또는 측쇄 알킬기, 또는 아세틸기이며, n은 1 내지 3의 정수이다.

<12> 가장 바람직하게는 R은 아세틸기이며, n은 1 이다.

<13> 본 발명은 또한 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 분자전자소자를 제공하며, 상기 분자전자소자는 한 쌍의 전극사이에 적어도 하나의 유기 기능층을 가지며, 상기 유기 기능층이 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하여 이루어진다.

<14> 본 발명은 또한 3,5-디니트로벤질 알콜에 티오알콜기를 포함하는 알킬기를 도입하는 다단계 반응으로 이루어진 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

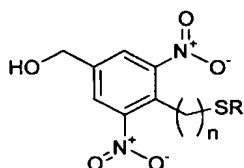
<15> 본 발명에 따른 4-설파닐알킬-3,5-디니트로-벤질 알콜의 제조 방법은 다음과 같은 단계를 포함하여 구성된다:

<16> a) p-메틸 벤조산을 질산과 반응시켜 p-메틸-3,5-디니트로-벤조산을 제조하는 단계 ; b) 상기에서 수득한 p-메틸-3,5-디니트로-벤조산과 알킬 알콜을 촉매의 존재하에서 반

응시켜 알킬 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트를 제조하는 단계; c) 상기에서 수득한 알킬 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트를 N-할로숙신이미드와 반응시켜 알킬 4-할로메틸-3,5-디니트로벤조에이트를 제조하는 단계; d) 상기에서 수득한 알킬 4-할로메틸-3,5-디니트로벤조에이트를 촉매의 존재하에 에스테르기를 알콜로 전환시켜 4-할로메틸-3,5-디니트로벤질 알콜을 제조하는 단계; e) 상기에서 수득한 4-할로메틸-3,5-디니트로벤질 알콜을 포타슘 티오아세테이트 또는 알킬티오소듐과 반응시켜 R이 아세틸 또는 알킬기인 하기 화학식 1의 화합물을 제조하거나, 추가로 아세틸기 또는 알킬기를 제거하여 R이 수소인 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계:

<17> 화학식 1

<18>



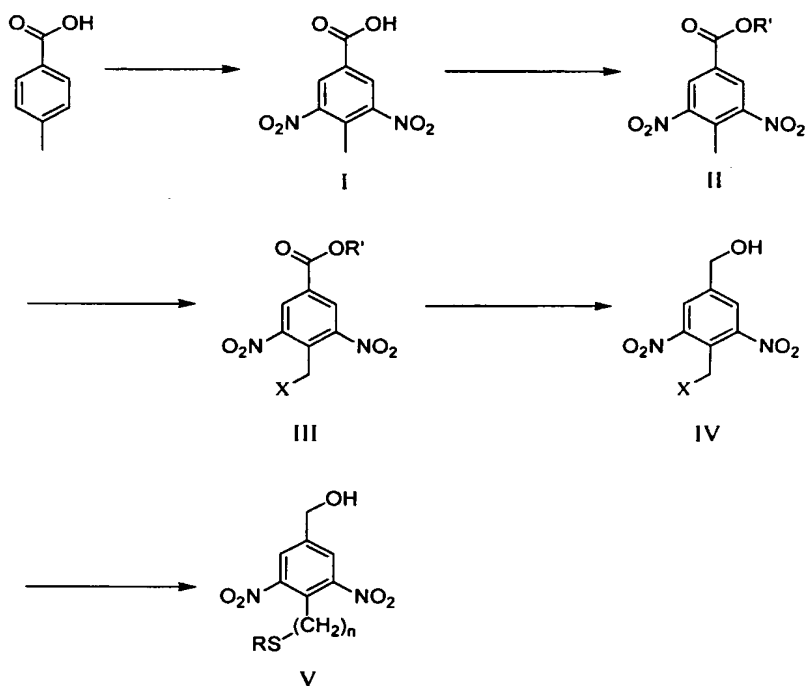
<19> 상기 화학식 1에서, R은 수소, 알킬기, 또는 아세틸기이며, n은 1 내지 25의 정수이다.

<20> 알킬 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트 (화합물 II) 화합물은 p-메틸 벤조산으로부터 제조할 수 있다. 기본 반응 원리는 전자가 풍부한 방향족 벤젠이 전자가 부족한 니트로 화합물 중간체를 공격하여 반응이 진행이 되는 친핵성 반응 원리를 이용하였다. 특히 p-메틸 벤조산의 메틸기는 카르복실기보다 더 쉽게 전자를 주기 때문에 두 개의 니트로 그룹은 메틸기 바로 옆에 붙게 된다. 그 합성된 화합물의 카르복실기를 보호하기 위하여 에스테르 그룹을 도입함으로써 화합물 II가 합성된다. 4-메틸기에 라디칼 반응 조건을

이용하여 할로젠을 도입함으로써 화합물 III이 제조된다. 금속 히드라이드를 저온에서 첨가함으로써 에스테르 그룹을 알콜 그룹으로 환원시켜 화합물 IV을 제조할 수 있다. 마지막 목적 화합물 V 은 금속 티오 화합물이 할로젠 원자를 공격하여 치환됨으로써 얻을 수 있다.

<21> 이하에서 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물의 제조 과정을 하기 반응식 1에 나타내었다.

<22> 【반응식 1】



<23> 상기 반응식 1에서 R 는 수소, 아세틸기 또는 알킬기이고, R'은 알킬기이며, n은 1 내지 25의 정수이고, X는 할로젠 원소를 나타낸다.

<24> 이하에서 상기 각 반응 단계에 대해 상세히 설명한다.

<25> A) 식 I의 화합물의 제조(단계 a)

<26> p-메틸 벤조산을 축매의 존재하에 60-65% 질산과 반응시켜 화학식 I의 p-메틸 3,5-디니트로 벤조산을 합성하였다. 일반적으로 반응은 0 내지 40℃, 바람직하게는 20 내지 25℃ 온도에서 2시간 내지 3시간 동안 진행되며 반응시간동안 충분히 교반하여 준다. 질산은 p-메틸 벤조산 1몰에 대하여 2 내지 4 몰, 바람직하게는 2 내지 2.2몰을 사용한다. 용매는 이 반응에 영향을 미치지 않는 임의의 용매일 수 있으나, 물이 바람직하게 이용될 수 있다. 축매는 강산이 이용될 수 있으며, 바람직하게는 95-99% 황산이 사용될 수 있다.

<27> B) 식 II의 화합물의 제조(단계 b)

<28> 앞서 합성된 p-메틸 3,5-디니트로 벤조산의 카르복시기를 보호하기 위하여 에스테르화 반응을 통하여 알킬 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트(식 II)를 합성하였다. 에스테르기를 도입하는 방법에는 강산 또는 약 염기 축매를 이용한 방법이 있으나, 산 축매를 이용하는 방법은 매우 거친 조건으로 화합물 내에 있는 다른 불안정한 그룹들의 변형을 일으키는 문제점을 가지고 있어서 본 발명에서는 화합물 내의 다른 기들의 변형을 막기 위하여 매우 약한 조건인 염기 축매를 이용하였다. 본 발명의 단계 b)에 이용될 수 있는 염기 축매는 피리딘 계열 화합물, 바람직하게는 4-디메틸아미노피리딘과 1,4-디싸이클로헥실카보디이미드를 사용한다. 각 축매 양은 카르복시산 1몰에 대하여 각각 1 내지 1.5 몰, 바람직하게는 각각 1.1 내지 1.3 몰을 사용한다. 반응 온도는 0 내지 40℃, 바람직하게는 20 내지 25℃가 적당하며 반응 시간은 24 내지 36시간 범위이다. 용매는 이 반응에 영향을 미치지 않는 임의의 유기 용매일 수 있으나, 디클로로메탄 등이 바람직하게 이용될 수 있다.

<29> C) 식 III 의 화합물의 제조(단계 c)

<30> 상기 합성된 알킬 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트의 벤질 위치에 있는 세 개의 수소 중 1개를 할로젠 원소로 치환하여 알킬 4-할로메틸-3,5-디니트로벤조에이트를 제조한다. 알킬 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트를 무수 카본테트라클로라이드 용매에 녹인 후 N-할로숙신이미드, 바람직하게는 N-브로모숙신이미드와 벤조일과산화제를 넣고 텅스텐 램프로 가열한다. 이때 반응 혼합물은 램프 가열로 환류가 되도록 반응 장치를 준비한다. 바람직하게는 알킬 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트에 대하여 N-할로숙신이미드와 벤조일과산화제를 각각 같은 몰수를 사용하며, 더 바람직하게는 반응이 진행되는 동안 0.3-0.5 몰을 각각 추가로 첨가한다. 전체 반응 메카니즘이 라디칼 반응이므로 반응 조건은 반응에 영향을 미치지 않는 무수 조건이어야 하고, 따라서, 용매는 무수 카본테트라클로라이드가 바람직하게 이용될 수 있다. 더 바람직하게는 반응 조건이 무수 조건이어야 한다. 반응 시간은 12 내지 14시간이 적당하며 반응 온도는 반응용매로 사용한 용매의 끓는 점이다. 바람직하게는 가장 일반적으로 라디칼 반응에 주로 사용하는 카본테트라클로라이드 용매의 끓는 온도가 적당하다.

<31> D) 식 IV의 화합물의 제조(단계 d)

<32> 알킬 4-할로메틸-3,5-디니트로벤조에이트의 에스테르 그룹을 알콜로 변환시키기 위하여 금속-하이드리드 화합물을 사용한다. 각종 금속-하이드리드 화합물들이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 반응성이 상대적으로 약한 디이소부틸 알루미늄 하이드리드를 사용한다. 바람직하게는 무수 톨루엔에 녹아있는 1 내지 2M, 더 바람직하게는 1.5M 농도를 갖는 디이소부틸 알루미늄 하이드리드를 알킬 4-할로메틸-3,5-디니트로벤조에이트에 대하여 2 내지 3몰의 비율로, 더욱 바람직하게는 2.2 내지 2.5 몰의 비율로 사용한다. 반응은 약 -78°C 를 유지하면서 금속-하이드리드를 천천히 약 10 내지 30분 동안 첨가하고

이 후 약 1시간동안 교반하면서 유지하여 진행한다. 용매는 이 반응에 영향을 미치지 않는 임의의 유기 용매일 수 있으나, 톨루엔이 바람직하게 이용될 수 있다. 이 때, 금속-하이드리드가 쉽게 물과 반응하여 더 이상 반응에 참여하지 않으므로 무수 용매를 반드시 사용하여야 한다. 반응 종결 여부는 TLC 기타 당업계에서 널리 알려진 방법으로 확인할 수 있다. 반응의 종결이 확인되면, 반응하지 않고 남아있는 과량의 디이소부틸 알루미늄 하이드리드를 제거하기 위하여 리간드를 첨가한다. 예를 들어, 타트레이트 리간드를 첨가시켜 금속-타트레이트 킬레이트 화합물을 침전시켜 반응을 종결시킨다.

<33> E) 식 V의 화합물의 제조(단계 e)

<34> i) 치환된 4-설파닐알킬-3,5-디니트로벤질 알코올의 제조

<35> 상기 합성된 알킬 4-할로메틸-3,5-디니트로벤질 알코올의 할로젠을 티올기로 치환하여 4-설파닐알킬-3,5-디니트로벤질 알코올을 제조한다. 티올기를 도입하기 위하여 금속 티올 화합물, 예를 들어, 금속 티올 알킬 화합물 또는 금속티올 아세틸 화합물을 사용한다. 금속 티올 화합물은 알킬 4-할로메틸-3,5-디니트로벤질 알코올에 대하여 1.1 내지 1.5 몰, 더 바람직하게는 1.2 몰의 비율로 사용된다. 반응 용매는 이 반응에 영향을 미치지 않는 임의의 유기 극성 용매, 바람직하게는 무수 유기 극성 용매인 무수 알코올이 바람직하게 이용될 수 있다. 반응 시간은 0.5 내지 1시간이 바람직하며 반응 온도는 90 °C 내지 100°C가 바람직하다.

<36> ii) 아세틸기를 제거하여 R이 수소인 식 V의 화합물의 제조

<37> 일반적으로 티올 그룹을 포함한 화합물 합성시 티올 그룹이 쉽게 산화가 되기 때문에 티올 그룹의 반응성을 없애거나 또는 티올 그룹을 보호하기 위하여 아세틸기나 알킬

기를 보호기로 도입한다. 일반적으로 목적인 티올 화합물을 수득하기 위하여, 아세틸 그룹을 제거하기 위해서는 염기성인 암모늄하이드록사이드를 이용한다. 바람직하게는 상기 합성된 4-아세틸설파닐알킬-3,5-디니트로벤질 알콜을 무수, 무산소로 처리된 테트라하이드로퓨란 (THF) 용매에 녹인 다음 25-28% 암모늄하이드록사이드를 넣고 교반 한다. 바람직하게는 아세틸을 포함한 티올 화합물에 대하여 암모늄하이드록사이드 1 내지 2 당량, 바람직하게는 1.2 내지 1.5 당량을 사용한다. 반응 용매는 이 반응에 영향을 미치지 않는 임의의 유기 극성 용매이며 더 바람직하게는 THF 등이 바람직하게 이용될 수 있다. 반응 시간은 0.5 내지 1시간이 바람직하며 반응 온도는 20 내지 30℃가 바람직하다. 반응 완료까지 무 산소 반응조건이 바람직하다.

<38> iii) 알킬기를 제거하여 R이 수소인 식 V의 화합물의 제조

<39> 알킬기는 디메틸포름아마이드(DMF) 용매에 4-알킬설파닐알킬-3,5-디니트로-벤질 알콜을 녹여 소듐싸이오메톡사이드 (CH_3SNa)을 첨가하여 반응시킨다. 반응 용매는 일반적으로 끓는점 온도가 높은 유기 용매인 DMF 나 NMP(1-methyl-2-pyrrolidinone)등을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 소듐싸이오메톡사이드 (CH_3SNa) 대신에 소듐싸이오알킬 (RSNa)의 종류인 소듐싸이오이소프로필 (i-propyl SNa) 나 소듐싸이오터셔리부틸 (t-butyl SNa)등을 이용할 수 있다. 바람직하게는 합성된 알킬 4-알킬설파닐알킬-3,5-디니트로-벤질 알콜에 대하여 3 내지 6 당량, 바람직하게는 4 내지 5당량을 사용한다. 반응시간은 2-5 시간정도이며 반응온도는 150-200 ℃이다.

<40> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

<41> (실시예)

<42> (1) p-메틸-3,5-디니트로-파라-톨루익산 (화합물 I)의 제조

<43> 반응물 및 반응 용기가 20℃로 유지할 수 있는 수조 내에 설치되고 콘덴서, 적하 깔때기 및 자석 교반기가 장치된 200 ml의 2-구 둥근 바닥 플라스크에 파라-톨루익산 (5.0g, 0.0367 mol)을 투입하고 20℃를 유지시키면서 황산 (50 mL, 95%)과 질산 (20 mL, 70%)을 순차적으로 각각 10분에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 그 반응 혼합물을 약 2시간 동안 상온에서 교반하면서 유지한 후 얼음물 (100 mL)에 쏟아 부어 급랭시켜 노란 고체를 형성시켰다. 그 형성된 고체를 여과 후 찬물로 세척하고 밤새 오븐에서 건조시켜 7.96g(0.0352mol)의 화학식 I의 화합물을 수득하였다(수율 96%). 수소와 탄소 핵자기공명(NMR)스펙트럼에 의하여 생성물이 3,5-디니트로-파라-톨루익산 (화합물 I)과 일치하는 구조를 가짐을 확인하였다.

<44> (2) 에틸 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트 (화합물 II)의 제조

<45> 반응물 및 반응 용기가 20℃로 유지할 수 있는 수조 내에 설치되고 온도계 및 교반기가 장치된 500 ml의 2-구 둥근 바닥 플라스크에 상기에서 수득한 3,5-디니트로-파라-톨루익산 (5.0 g, 0.022 mol)을 넣고 무수 에탄올 (200 mL)과 무수 메틸렌 클로라이드 (100 mL)를 첨가하였다. 그 혼합 용액에 1,4-디싸이클로헥실카보디이미드 (5.0g, 0.0243 mol)와 4-디메틸아미노피리딘 (2.97 g, 0.0243 mol)을 상온에서 첨가하였다. 그 혼합물을 상온에서 약 12시간동안 교반하였다. 그 후 생성된 흰색의 고체 우레아를 여과하여 제거하고 그 여과물을 농축시켰다. 농축된 생성물을 아세톤 3.2% 과 헥산 용매계를 이용한 실리카 겔 크로마토그래피 정제를 통하여 흰색 고체인 에틸 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트 4.60 g(0.018 mol)을 얻었다(수율 82 %). 핵자기공명 스펙트럼에 의하여 생성물이 화합물 II와 일치하는 구조를 가짐을 확인하였으며, 그 데이터를 아래에 나타내었다.

- <46> ^1H NMR (CDCl_3) (ppm): 8.57(2H, s); 4.48(2H, q, $J=7.2\text{Hz}$); 2.63(3H, s); 1.47(3H, t, $J=7.0\text{Hz}$).
- <47> ^{13}C NMR (CDCl_3) (ppm): 162.17; 151.22; 131.12; 130.32; 127.55; 62.54; 15.15; 14.17.
- <48> (3) 에틸 4-브로모메틸-3,5-디니트로벤조에이트 (화합물 III)의 제조
- <49> 반응물 및 반응 용기가 100°C 로 유지할 수 있는 온도계가 설치된 오일조 내에 콘덴서, 적하 깔때기 및 교반기가 장치된 200 ml의 2-구 둥근 바닥 플라스크에 무수 카본테트라클로라이드 100 mL와 에틸 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트 3.5 g (0.0138 mol)을 첨가하였다. 상온에서 N-브로모숙신이미드 (2.45 g, 0.0138 mol)와 벤조일과산화제 (3.3 mg, 0.0138 mmol)를 넣고 500W 텅스텐 램프로 천천히 가열하여 5시간 동안 환류시켰다. N-브로모숙신이미드 0.35 g과 벤조일과산화제 3 mg을 추가로 넣고 500W 텅스텐 램프로 12 시간 동안 계속 가열하였다. 감압하에서 용매를 제거한 후 2%-에틸아세테이트와 헥산 용매계를 이용한 실리카 겔 크로마토그래피 정제를 통하여 옅은 노란색 고체인 에틸 4-브로모메틸-3,5-디니트로벤조에이트 (2.2g, 6.6 mmol)을 얻었다(수율 48%). 핵자기공명 스펙트럼에 의하여 생성물이 화합물 III와 일치하는 구조를 가짐을 확인하였으며, 그 데이터를 아래에 나타내었다.
- <50> ^1H NMR (CDCl_3) (ppm): 8.66(2H, s); 4.93(2H, s); 4.48(2H, q, $J=7.4\text{Hz}$); 1.45(3H, t, $J=7.2\text{Hz}$);
- <51> ^{13}C NMR (CDCl_3) (ppm): 162.49; 150.70; 133.34; 131.02; 129.54; 63.72; 20.29; 15.01
- <52> (4) 4-브로모메틸-3,5-디니트로벤질 알콜 (화합물 IV)의 제조

<53> 아세톤에 드라이아이스가 녹아있어 반응물 및 반응 용기가 -78℃로 유지할 수 있는 온도계가 설치된 수조 내에 교반기가 장치되고 진공하에서 플레임(flame)으로 건조된 100 ml의 2-구 둥근 바닥 플라스크에 무수 톨루엔 (20 mL)을 먼저 넣고 에틸 4-브로모메틸-3,5-디니트로벤조에이트 (2.0 g, 0.006 mol)을 용해시켰다. 그 반응 혼합물을 -78℃로 온도를 내린 후 25 wt%, 1.5M 톨루엔 용매에 녹아있는 디이소부틸알루미늄 하이드리드 (10 mL, 0.015mol)을 천천히 첨가하였다. -78 ℃를 유지하면서 1시간 동안 교반하고 -50℃로 온도를 올려 TLC 분석으로 반응 정도를 측정하였다. 반응을 종결시키기 위하여 그 반응 혼합물에 2N 소듐포타슘 타트레이트 테트라하이드레이트 수용액 (10 mL)을 첨가 후 12시간 교반하였다. 메틸렌 클로라이드로 반응 생성물을 추출하여 마그네슘설페이트 상에서 건조시키고 농축시켰다. 25%-에틸아세테이트와 헥산 용매계를 이용한 실리카 겔 크로마토그래피 정제를 통하여 옅은 노란색 액체인 에틸 4-브로모메틸-3,5-디니트로벤질 알콜 (905 mg 0.0031 mol)을 얻었다(수율 52%). 핵자기공명 스펙트럼에 의하여 생성물이 화합물 IV와 일치하는 구조를 가짐을 확인하였으며, 그 데이터를 아래에 나타내었다.

<54> ^1H NMR (CDCl_3) (ppm): 8.08(2H, s); 4.89(2H, s); 4.87(2H, bs);

<55> ^{13}C NMR (CDCl_3) (ppm): 149.86; 144.73; 125.88; 124.97; 62.42; 20.27.

<56> (5) 4-아세틸설파닐메틸-3,5-디니트로벤질 알콜 (화합물 V)의 제조

<57> 반응물 및 반응 용기가 150℃로 유지할 수 있는 온도계가 설치된 오일 수조 내에 콘덴서, 적하 깔때기 및 교반기가 장치된 200 ml의 2-구 둥근 바닥 플라스크에 4-브로모메틸-3,5-디니트로벤질 알콜 (800 mg, 2.75 mmol), 무수 에탄올 (10 mL) 그리고 포타슘 티오아세테이트 (380 mg, 3.3 mmol)을 첨가하였다. 그 혼합용액을 100℃로 30

분간 가열하고 상온으로 온도를 내렸다. 반응중 형성된 흰색 고체를 여과하여 제거한 후 감압하에서 용매를 제거하면서 농축시켰다.

<58> 20%-에틸아세테이트와 헥산 용매계를 이용한 실리카 겔 크로마토그래피 정제를 통하여 옅은 노란색 고체인 4-아세틸설파닐메틸-3,5-디니트로벤질 알콜 (710 mg, 2.48 mmol)을 얻었다(수율 90%). 핵자기공명 스펙트럼에 의하여 생성물이 화합물 V와 일치하는 구조를 가짐을 확인하였으며, 그 데이터를 아래에 나타내었다.

<59> ^1H NMR (CD_3OD) (ppm): 8.11(2H, s); 4.73(2H, s); 4.55(2H, s); 2.25(3H, s);

<60> ^{13}C NMR (CD_3OD) (ppm): 195.84; 152.26; 146.51; 127.158; 126.73; 63.00; 30.08; 26.50.

<61> 상기에서 본 발명에 따른 제조 방법에 따라 본 발명에 따른 화합물 중 일부에 대하여 실시예를 열거하였다. 그러나 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이로부터 다양한 변형이 가능하다는 것은 자명한 사실이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

【발명의 효과】

<62> 상기한 바와 같이 본 발명에 따라 4-설파닐알킬-3,5-디니트로벤질 알콜 화합물 및 그의 제조 방법이 제공된다.

<63> 본 발명에 따른 4-설파닐알킬-3,5-디니트로벤질 알콜의 4 위치에 있는 티올기의 황 원소를 이용하여 SAM을 형성할 수 있게 되어 분자전자 소자를 위한 분자전자받게 물질로 활용 가능하다.

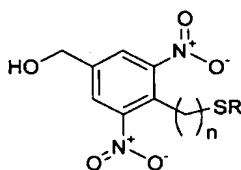
<64> 또한, 상기 화합물은 분자정류 특성을 갖는 신규 분자전자받게 유기소재로서 활용 가능하여 두 전극 사이에 유기물을 위치시킨 분자전자소자를 CP-AFM(conducting probe atomic force microscopy) 이나 STM(scanning tunneling microscopy) 등을 이용하여 전류-전압 측정 및 전류 흐름 방향 등을 결정할 수 있을 것으로 예상된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1의 구조를 갖는 4-설파닐알킬-3,5-디니트로벤질 알콜 화합물:

화학식 1



상기 화학식 1에서, R은 수소, 알킬기, 또는 아세틸기이며, n은 1 내지 25의 정수이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 R은 수소, 메틸기 또는 아세틸기인 화학식 1의 화합물.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 R은 아세틸기이고, n은 1인 화학식 1의 화합물.

【청구항 4】

a) p-메틸 벤조산을 질산과 반응시켜 p-메틸-3,5-디니트로-벤조산을 제조하는 단계;

b) 상기에서 수득한 p-메틸-3,5-디니트로-벤조산과 알킬 알콜을 촉매의 존재하에 반응시켜 알킬 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트를 제조하는 단계;

c) 상기에서 수득한 알킬 4-메틸-3,5-디니트로벤조에이트를 N-할로숙신이미드와 반응시켜 알킬 4-할로메틸-3,5-디니트로벤조에이트를 제조하는 단계;

d) 상기에서 수득한 알킬 4-할로메틸-3,5-디니트로벤조에이트를 촉매의 존재하에 에스테르기를 알콜로 전환시켜 4-할로메틸-3,5-디니트로벤질 알콜을 제조하는 단계;

e) 상기에서 수득한 4-할로메틸-3,5-디니트로벤질 알콜을 포타슘 티오아세테이트 또는 알킬티오소듐과 반응시켜 R이 알킬 또는 아세틸기인 화합물을 제조하거나 추가로 아세틸기 또는 알킬기를 제거하여 R이 수소인 화합물을 제조하는 단계를 포함함을 특징으로 하여 청구항1에 따른 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서, 상기 b) 단계의 알킬 알콜은 에틸 알콜임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

제 4 항에 있어서, 상기 b) 단계의 촉매는 피리딘계 염기 촉매임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 피리딘계 염기 촉매는 4-디메틸아미노피리딘 및 1,4-디싸이클로헥실카보다이미드임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

제 4 항에 있어서, 상기 c) 단계의 N-할로숙신이미드는 N-브로모숙신이미드임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 9】

제 4 항에 있어서, 상기 d) 단계의 촉매는 금속 하이드리드임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 금속 하이드리드는 디이소부틸 알루미늄 하이드리드임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 11】

제 9 항에 있어서, 과량의 상기 금속 하이드리드는 타트레이트 리간드를 첨가시켜 형성된 금속-타트레이트 킬레이트 화합물을 침전시켜 제거함으로써 반응을 종결시킴을 특징으로 하는 방법.

【청구항 12】

제4항에 있어서, 상기 단계 e)에서 R이 아세틸기인 화학식 1의 화합물을 암모늄 하이드록사이드와 추가로 반응시켜 R이 수소인 화학식 1 의 화합물을 제조함을 특징으로 하는 방법.

【청구항 13】

제4항에 있어서, 상기 단계 e)에서 R이 알킬기인 화학식 1의 화합물을 소듐싸이오메톡사이드 (CH_3SNa), 소듐싸이오이소프로필 ($i\text{-propyl SNa}$) 또는 소듐싸이오터셔리뷰틸 ($t\text{-butyl SNa}$)와 추가로 반응시켜 R이 수소인 화학식 1 의 화합물을 제조함을 특징으로 하는 방법.